


**BLEI- UND CADMIUMFREIE GLASZUSAMMENSETZUNG ZUM GLASIEREN,  
EMAILLIERTEN UND VERZIEREN UND IHRE VERWENDUNG****Publication number:** DE4201286**Publication date:** 1993-07-22**Inventor:** RODEK ERICH DR (DE); KIEFER WERNER DR (DE);  
SIEBERS FRIEDRICH DR (DE)**Applicant:** SCHOTT GLASWERKE (DE)**Classification:****- International:** C03C8/02; C03C8/14; C03C17/04; C03C8/00;  
C03C17/02; (IPC1-7): C03C8/02; C03C8/12; C03C17/04**- european:** C03C8/02**Application number:** DE19924201286 19920120**Priority number(s):** DE19924201286 19920120**Also published as:**  
NL9202217 (A)  
JP5270860 (A)  
GB2263478 (A)  
FR2686333 (A1)  
NL194123C (C)**Report a data error here****Abstract of DE4201286**

Lead- and cadmium-free glass compositions, consisting essentially of 0-12% by wt. Li<sub>2</sub>O 0-10% by wt. MgO 3-18% by wt. CaO 5-25% by wt. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-25 % by wt. BaO 25-55 % by wt. SiO<sub>2</sub> 0-5 % by wt. TiO<sub>2</sub> and 0-3 % by wt. ZrO<sub>2</sub> have an extraordinary combination of desirable properties for the glazing, enameling and decorating of glasses having low thermal expansion, such as borosilicate glasses as well as glass ceramics.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 01 286 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>B</sup>:  
**C 03 C 8/02**  
C 03 C 8/12  
C 03 C 17/04

②① Aktenzeichen: P 42 01 286.4  
②② Anmeldetag: 20. 1. 92  
②③ Offenlegungstag: 22. 7. 93

DE 42 01 286 A 1

⑦① Anmelder:  
Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

⑦② Erfinder:  
Rodek, Erich, Dr.; Kiefer, Werner, Dr.; Siebers,  
Friedrich, Dr., 6500 Mainz, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Verzieren und ihre Verwendung

⑤⑦ Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen, bestehend im wesentlichen aus

0-12 Gew.-%	Li <sub>2</sub> O	
0-10 Gew.-%	MgO	
3-18 Gew.-%	CaO	
5-25 Gew.-%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
3-18 Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
3-18 Gew.-%	Na <sub>2</sub> O	
3-18 Gew.-%	K <sub>2</sub> O	
0-12 Gew.-%	BaO	
25-55 Gew.-%	SiO <sub>2</sub>	
0- 5 Gew.-%	TiO <sub>2</sub>	und
0-<3 Gew.-%	ZrO <sub>2</sub>	

weisen eine außergewöhnliche Kombination wünschenswerter Eigenschaften zum Glasieren, Emaillieren und Verzieren von Gläsern mit niedriger Wärmeausdehnung wie Borosilikatgläsern sowie Glaskeramiken auf.

DE 42 01 286 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Verzieren und ihre Verwendung für Gläser mit niedriger Wärmeausdehnung wie insbesondere Borosilikatgläser sowie Glaskeramiken.

Hauptsächlichliches Einsatzgebiet solcher Gläser bzw. Glaskeramiken sind temperaturwechselbeständige Laborgeräte, Kochgeschirre oder besonders auch beheizbare Platten wie z. B. Kochflächen.

Glasuren sind niedrig schmelzende Gläser, die zum Schutz, zur Verbesserung und/oder Änderung der physikalischen oder chemischen Oberflächen-Eigenschaften, zum Einbetten, z. B. in der Elektronik, oder einfach auch nur zur Verzierung und Dekoration der verschiedensten Gegenstände aus Glas, Glaskeramik, Keramik oder Porzellan verwendet werden.

Glasuren bestehen üblicherweise aus einer durchsichtigen oder durchscheinenden Glaszusammensetzung, die nach den bekannten Techniken, wie beispielsweise Siebdruck oder Pinselauftrag in feinverteilter Form beispielsweise einer Paste auf den Gegenstand aufgebracht werden. Das feingemahlene Glaspulver wird häufig auch als Fritte bezeichnet.

Emails sind Glasuren, die färbende Bestandteile, wie Pigmente enthalten, wobei im Email der Pigmentanteil bis zu 30 Gew.-% betragen kann.

Pigmente sind üblicherweise gegen die Glasur beständige Oxide, die je nach ihrer Auswahl den gewünschten Farbeindruck hervorrufen.

Die Glasur oder das Email wird bei Temperaturen, die unterhalb des Erweichungspunktes des zu behandelnden Gegenstandes liegen eingebrannt, wobei die jeweilige Glaszusammensetzung der Glasur bzw. des Emails aufschmilzt und sich stabil mit der Oberfläche des Gegenstandes verbindet.

Der Brand dient dabei auch zur Verflüchtigung der organischen Trägermaterialien, die als Hilfsstoffe für den Auftrag der Glasur bzw. des Emails eingesetzt werden.

Um eine ausreichende und langzeitige Haftung der Glasur oder des Emails nach dem Brand und im späteren Praxiseinsatz zu gewährleisten, müssen entsprechend den bisherigen theoretischen Überlegungen insbesondere die Wärmeausdehnungskoeffizienten des zu dekorierenden Gegenstandes und der der Glasur oder des Emails sorgfältig aufeinander abgestimmt werden.

Dabei ist nach dem Stand der Technik bisher angestrebt worden, daß die Glasur einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist als der zu glasierende Gegenstand.

Dadurch sollte gewährleistet werden, daß die Glasur oder das Email beim Abkühlen nach dem Brennen unter Druckspannung gerät und somit auf die Eigenschaften des Trägermaterials keine negativen, insbesondere die Festigkeit reduzierenden, Wirkungen ausübt.

Probleme ergaben sich bisher bei der Glasur- bzw. Email-Dekoration von Borosilikatgläsern und besonders von Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung auf der Basis von  $\beta$ -Eukryptit- oder h-Quarzmischkristallen, die durch thermische Behandlung, der sogenannten Keramisierung, eines geeigneten Ausgangsglases hergestellt werden.

Solche Glaskeramiken zeichnen sich durch eine Wärmedehnung von  $0 \pm 1 \times 10^{-6}/K$  im Temperaturbereich zwischen 20 und 700°C aus.

Unter Berücksichtigung der thermischen Beständigkeit dieser Glastypeen muß die Dekoration mit Glasur bzw. Email bei Temperaturen unter 1000°C erfolgen.

Bei der Glaskeramik wird das Einbrennen der Glasur bzw. des Emails vorzugsweise gleichzeitig, als sogenannter Direkteinbrand, mit dem Keramisationsprozeß zusammen, durchgeführt.

Die bisher zum Überzug und/oder zur Dekoration von Gläsern mit niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Glaskeramiken verwendeten Glasuren und Emails enthalten meistens auch heute noch Blei und häufig sogar zusätzlich noch Cadmium.

Der Grund für die Verwendung von Blei und Cadmium in Glasuren ist deren positive Wirkung auf die Schmelzeigenschaften, eine deutliche Erniedrigung der Schmelztemperatur bei gleichzeitig optimalem Viskositätsverhalten der Glasur bzw. des Emails.

Zusätzlich zeigen diese Glasuren bzw. Emails nach dem Direkteinbrand ausreichende Haftbeständigkeit am Trägermaterial und genügen den Beanspruchungen in der Praxis auch über lange Einsatzzeiten gut.

Dies ist um so überraschender, da im Gegensatz zur theoretischen Forderung nach etwa gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Trägermaterial und Glasur bzw. Email diese Blei- und cadmiumhaltigen Glaszusammensetzungen hohe Wärmeausdehnungen von  $5 \times 10^{-6}/K$  bis sogar  $10 \times 10^{-6}/K$  aufweisen.

Die Ursache, warum diese hochwärmedehnenden Glaszusammensetzungen auf Trägermaterialien, die praktisch keine Wärmedehnung besitzen, wie z. B. Glaskeramik, ausreichend haften, wird, soweit dieses Phänomen bisher verstanden wurde, besonders auch diesen Zusätzen von Blei und evtl. Cadmium zugeschrieben.

Ungünstige toxikologische Auswirkungen dieser Substanzen auf den Menschen und die Umwelt haben jedoch zwischenzeitlich zu einem teilweisen oder gänzlichen Verbot solcher Blei- oder Cadmiumverbindungen in Dekorüberzügen geführt.

Eine Anzahl von bleifreien und cadmiumfreien Produkten dieser Art sind daher in der Literatur bereits vorgeschlagen worden.

So ist aus der DE 34 05 708 C2 eine bleifreie, cadmiumfreie und zinkfreie Glasfrittenzusammensetzung bekannt, die aus den Komponenten  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  und aus  $La_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $Na_2O$  und F besteht, und deren Verwendung für ein gefärbtes Email zum Verzieren von Waren aus Glas, Glaskeramik und Keramik.

Diese Glasfrittenzusammensetzung weisen hohe Gehalte an  $B_2O_3$  und besonders auch an  $SnO_2$  und/oder  $La_2O_3$  auf.

Glasfritzenzusammensetzungen mit solch hohen  $B_2O_3$ -Gehalten bei gleichzeitig geringen  $SiO_2$ -Gehalten sind kaum in der Lage hohen Anforderungen an die chemische Beständigkeit, besonders an die Säurebeständigkeit, zu genügen.

Die EP 02 67 154 A1 bezieht sich auf eine blei- und cadmiumfreie Glasfritzenzusammensetzung, die aus  $Na_2O$ ,  $ZnO$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  und evtl. aus  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  und  $WO_3$  besteht.

Die Glasfritzenzusammensetzung enthält 4,0–30,0 Mol.-%  $ZnO$ . Auch Verbindungen des Zinks werden, wenn auch weniger als die des Cadmiums, schon in kleinen Konzentrationen als toxisch angesehen und sind daher als Ersatz von Blei nicht unproblematisch und nicht erwünscht. Auch ist die chemische Beständigkeit von Gläsern mit hohen  $ZnO$ -Gehalten im Praxiseinsatz oft nicht genügend.

Aus der WO 90/15 782 ist eine bleifreie Glaszusammensetzung bekannt mit 30–51 Gew.-%  $SiO_2$ , 19–50 Gew.-%  $B_2O_3$ , 2–20 Gew.-%  $ZrO_2$ , bis zu 14 Gew.-%  $Na_2O$ , bis zu 6 Gew.-%  $K_2O$ , bis zu 19 Gew.-%  $ZnO$ , bis zu 5 Gew.-%  $Li_2O$  und mit 2–8 Teilen Fluorverbindungen auf 100 Teile der anderen Komponenten der Zusammensetzung. Auch hier wird Blei hauptsächlich durch Zink substituiert.

Die EP 04 02 007 A1 bezieht sich auf eine Glaszusammensetzung mit 30–70 Gew.-%  $SiO_2$ , 10–30 Gew.-%  $CaO$ , 0–20 Gew.-%  $ZnO$ , 3–8 Gew.-%  $MoO_3$ , 0–20 Gew.-%  $B_2O_3$ , 0–25 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 0–10 Gew.-%  $K_2O$ , 0–10 Gew.-%  $Na_2O$ , 0–10 Gew.-%  $MgO$ , 0–15 Gew.-%  $BaO$ , 0–7 Gew.-%  $Li_2O$ , 0–10 Gew.-%  $PbO$ , 0–5 Gew.-%  $SrO$ , 0–10 Gew.-%  $CeO$ , 0–0,1 Gew.-%  $CoO$  und 0–5 Gew.-%  $P_2O_5$ .

Auch hier enthält die Zusammensetzung möglicherweise bis zu 20%  $ZnO$  und dazu notwendigerweise noch mindestens 3%  $MoO_3$ , dessen Alkalibeständigkeit wegen der Gefahr der Bildung von Molybdaten unzureichend ist.

Diese Zusammensetzung wird außerdem einen Brennbereich von erheblich über 1000°C notwendig machen.

Die US-PS 49 70 178 beansprucht eine bleifreie Glasfritte mit den folgenden Komponenten:

5,0–14,0 Mol.-%  $Na_2O$ , 8,0–25,0 Mol.-%  $ZnO$ , 6,0–13,0 Mol.-%  $B_2O_3$ , 45,0–60,0 Mol.-%  $SiO_2$ , 0–8,0 Mol.-%  $K_2O$ , 0–5,0 Mol.-%  $Li_2O$ , 0–8,0 Mol.-%  $CaO$ , 0–8,0 Mol.-%  $SrO$ , 0–9,0 Mol.-%  $BaO$ , 0–10,0 Mol.-%  $Bi_2O_3$ , 0–4,0 Mol.-%  $Al_2O_3$ , 0–6,0 Mol.-%  $ZrO_2$ , 0–7,0 Mol.-%  $TiO_2$ , 0–1,0 Mol.-%  $WO_3$ .

Auch diese Glasfritte enthält notwendigerweise  $ZnO$ .

Die EP 04 12 336 A1 offenbart eine schadstofffreie orangefarbene Dekorfarbe aus 15–30 Gew.-% eines orangefarbenen Pigmentes und 70–85 Gew.-% einer Glasfritte, wobei die Fritte aus 35–60 Gew.-%  $SiO_2$ , 15–35 Gew.-%  $B_2O_3$ , 3–8 Gew.-%  $ZrO_2$ , 2–8 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 10–18 Gew.-%  $Na_2O$  und/oder  $K_2O$  und 2–6 Gew.-%  $Li_2O$  besteht.

Diese Fritte enthält kein  $CaO$  und wird bei 1000°C auf Fliesen eingebrannt.

Die jeweiligen Glaszusammensetzungen nach dem Stand der Technik besitzen verschiedene zum Teil erwünschte Eigenschaften, vermögen aber hohen Erfordernissen nicht ausreichend zu genügen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, von Blei, Cadmium und anderen toxikologisch bedenklichen Bestandteilen freie Glaszusammensetzungen anzugeben, die hohen Anforderungen genügen, also insbesondere in einem breiten und relativ niedrigen Temperaturbereich problemlos verarbeitet werden können, und darüber hinaus noch Glasuren bzw. Emails liefern die für den Gebrauch im technischen und im häuslichen Bereich sehr gute Eigenschaften bezüglich der Haftfestigkeit, der thermischen Beständigkeit, der Temperaturwechselbeständigkeit, der Abriebfestigkeit und Abrieauffälligkeit, der Fleckempfindlichkeit gegenüber Kontamination und der chemischen Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen, aufweisen.

Nach vorliegender Erfindung wird diese Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung mit  $Li_2O$  0–12 Gew.-%,  $MgO$  0–10 Gew.-%,  $CaO$  3–18 Gew.-%,  $B_2O_3$  5–25 Gew.-%,  $Al_2O_3$  3–18 Gew.-%,  $Na_2O$  3–18 Gew.-%,  $K_2O$  3–18 Gew.-%,  $BaO$  0–12 Gew.-%,  $SiO_2$  25–55 Gew.-%,  $TiO_2$  0–5 Gew.-%,  $ZrO_2$  0–<3 Gew.-%, gelöst.

Mit Glaszusammensetzungen nach der Erfindung können Glasuren und Emails hergestellt werden, die den hohen Anforderungen der Praxis ohne Verwendung toxischer oder umweltrelevanter Materialien hervorragend genügen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch ohne Zusätze von Blei-, Cadmium-, Zink-, Zinn- und Fluorverbindungen alle gewünschten Eigenschaften aufweist.

Es wird vermutet, daß der deutlich über dem Stand der Technik liegende  $CaO$ -Anteil in Verbindung mit der erfinderischen Auswahl und Einsatzmenge der anderen Komponenten zu einer intensiven und positiven Wechselwirkung zwischen dem Trägerglas und der Glasur bzw. dem Email während des Einbrandes führt, und damit zu einer spannungsfreien und festhaftenden Verbindung über eine ausreichend lange Zeit im praktischen Einsatz.

Es wurden mit den Glaszusammensetzungen nach der Erfindung hervorragende Haftfestigkeiten der sich daraus bildenden Glasuren nach dem Einbrand, nach Abschreckversuchen und im Dauerbetrieb bei 670°C gefunden.

Selbst bei größeren Schichtdicken der Glasur z. B. bis 9 µm zeigten sich keinerlei Abplatzungen oder Abschälungsneigungen vom Trägerglas; und das auch bei extremer Temperaturwechselbelastung über längere Zeiträume.

Die thermische Beständigkeit der Zusammensetzungen ist gut und zeigt auch nach 75 Stunden bei 670°C praktisch keine Farbveränderung.

Bei einer guten Chemikalienbeständigkeit gegen Säuren und Laugen haben die Glasurzusammensetzungen nach der Erfindung einen hohen Glanz, geringen Abrieb und sowohl bei raster- auch als bei vollflächigem Auftrag praktisch keine Abrieauffälligkeit.

Glasuren nach der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können auch jederzeit problemlos mit Pigmenten bis zu einem Anteil von 30 Gew.-% vermischt und dann zur Herstellung farbiger Überzüge und/oder Dekore

verwendet werden. Als Pigmente werden dabei übliche oxidische Materialien benutzt, die bei Brenntemperatur gegenüber der Glaszusammensetzung beständig sind.

Die Glasur kann aber auch in sich gefärbt sein, beispielsweise durch die gezielte Zugabe färbender Oxide.

Die Zusammensetzung des Glasurglases wird zuerst homogen erschmolzen und aus dem sich bildenden Glas wird dann durch Mahlen, insbesondere Naßmahlen, ein Glaspulver mit einer Körnung von  $< 10 \mu\text{m}$ , bevorzugt 1–3  $\mu\text{m}$ , hergestellt.

Dieses Pulver wird dann mit einem Standardsiebdrucköl z. B. auf Fichtenöl-Basisangepastet und nach allgemein bekannten Techniken, z. B. durch Siebdruck, mittels Abziehbild, oder Pinsel aufgetragen.

Nach Einbrand auf ein Glas mit niedriger Wärmedehnung oder eine Glaskeramik erhält man Glasurschichten, deren Dicke zwischen 2 und 9  $\mu\text{m}$  beträgt.

Diese Schichten haben trotz der sehr großen Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen Glasur bzw. Email und dem Trägerglas eine ausgezeichnete Haftung und Temperaturwechselbeständigkeit.

In bevorzugter Ausführungsform werden der Glaszusammensetzung nach der Erfindung  $\text{Li}_2\text{O}$  in der Größenordnung von 4–10 Gew.-% zugefügt und der  $\text{CaO}$ -Anteil erhöht.

Beide Maßnahmen verbessern die Schmelzbarkeit der Glaszusammensetzung deutlich, wobei der erhöhte  $\text{CaO}$ -Anteil, die sich durch  $\text{LiO}_2$ -Zugabe leicht verschlechternde chemische Beständigkeit vollkommen überkompensiert.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen enthalten je nach dem späteren Verwendungszweck noch zusätzlich z. B. 8–10 Gew.-%  $\text{BaO}$  und/oder z. B. 6–10 Gew.-%  $\text{MgO}$ .

Der Zusatz an den fakultativen Oxiden erweist sich je nach Einsatz der Glaszusammensetzung als vorteilhaft, wobei höhere  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalte im allgemeinen eine Erniedrigung der Einbrenntemperatur zur Folge haben.  $\text{BaO}$  kann bis zu einem gewissen Anteil als Ersatz für  $\text{CaO}$  dienen, bewirkt aber üblicherweise eine Erhöhung der Einbrenntemperatur und der Wärmedehnung. Zusätze an  $\text{TiO}_2$  verbessern die Säurebeständigkeit, während  $\text{ZrO}_2$  die Alkalibeständigkeit weiter verbessern kann.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

Tabelle 1 enthält die Zusammensetzungen der Beispiele 1–17 der erfindungsgemäßen Glasuren in Gew.-% auf Oxidbasis:

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Nr.	1	2	3	4	5	6	5
Li <sub>2</sub> O	10,0	4,0	10,0	4,0	4,0	4,0	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	20,0	12,0	10,0	10,0	10,0	
Na <sub>2</sub> O	5,0	15,0	5,0	5,0	15,0	5,0	10
MgO	0,0	0,0	8,0	6,0	0,0	8,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	15,0	15,0	15,0	5,0	
SiO <sub>2</sub>	50,0	30,0	30,0	30,0	46,0	48,0	15
K <sub>2</sub> O	5,0	15,0	5,0	15,0	5,0	15,0	
CaO	5,0	11,0	15,0	5,0	5,0	5,0	
BaO	10,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	20
Nr.	7	8	9	10	11	12	25
Li <sub>2</sub> O	4,0	10,0	4,0	10,0	10,0	10,0	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0	10,0	30
Na <sub>2</sub> O	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0	
MgO	8,0	8,0	0,0	0,0	8,0	0,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	7,0	5,0	15,0	5,0	15,0	35
SiO <sub>2</sub>	30,0	30,0	46,0	30,0	32,0	30,0	
K <sub>2</sub> O	5,0	5,0	5,0	5,0	15,0	15,0	
CaO	13,0	5,0	15,0	5,0	5,0	15,0	40
BaO	10,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	
Nr.	13	14	15	16	17		45
Li <sub>2</sub> O	4,0	10,0	10,0	9,4	6,4		50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	10,0	11,3	10,0	10,0		
Na <sub>2</sub> O	5,0	15,0	6,8	5,0	7,6		55
MgO	6,0	0,0	0,0	0,0	3,3		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	12,8	11,4	7,6		
SiO <sub>2</sub>	30,0	30,0	49,1	41,7	45,1		60
K <sub>2</sub> O	5,0	15,0	5,0	5,0	5,0		
CaO	15,0	5,0	5,0	15,0	5,0		
BaO	10,0	10,0	0,0	2,5	10,0		65

Tabelle II zeigt für die Zusammensetzung 1—17 aus Tabelle I jeweils die Transformationstemperatur (Tg) in °C, die Erweichungstemperatur (EW) in °C, die Verarbeitungstemperatur (VA) in °C, sowie den Wärmeausdeh-

# DE 42 01 286 A1

nungskoeffizienten (CTE) zwischen 20 und 300°C in  $10^{-6}/K$ .

Tabelle II

	Nr.	T <sub>g</sub>	EW	VA	CTE
5	1	454	567	690	10,18
10	2	374	469	596	14,49
	3	433	533	840	11,41
	4	382	495	830	12,38
15	5	444	557	750	11,50
	6	447	568	756	10,98
	7	374	490	700	13,62
20	8	365	447	597	13,65
	9	511	610	765	9,20
	10	422	513	639	10,83
25	11	378	456	630	13,13
	12	385	515	755	12,60
	13	466	567	689	10,51
	14	300	400	430	16,40
30	15	435	537	780	11,02
	16	432	531	750	11,48
	17	436	543	705	11,14

Nach der Erfindung besonders bevorzugte Beispiele sind dabei die Zusammensetzungen 1, 11, 15, 16 und 17, mit Transformationstemperaturen im Bereich von 380 bis 450°C, Erweichungstemperaturen im Bereich von 460–570°C, Verarbeitungstemperatur von 630–780°C, und Wärmeausdehnungskoeffizienten von 10,18 bis  $13,13 \times 10^{-6}/K$ .

Diese Zusammensetzungen zeigen auch sehr gute Haftfestigkeiten, eine hohe thermische und chemische Beständigkeit und ausgezeichnete Gebrauchseigenschaften im Verlauf der nach den üblichen und bekannten Standardmethoden durchgeführten Untersuchungen sowie in Langzeitversuchen.

## Patentansprüche

1. Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zum Glasieren, Emaillieren und Verzieren mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaszusammensetzung aus den Komponenten

Li <sub>2</sub> O	0–12 Gew.-%
MgO	0–10 Gew.-%
CaO	3–18 Gew.-%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–25 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3–18 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O	3–18 Gew.-%
K <sub>2</sub> O	3–18 Gew.-%
BaO	0–12 Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	25–55 Gew.-%
TiO <sub>2</sub>	0–5 Gew.-%
ZrO <sub>2</sub>	0–<3 Gew.-%

besteht.

2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

# DE 42 01 286 A1

Li <sub>2</sub> O	4–10 Gew.-%	
MgO	0–8 Gew.-%	
CaO	5–15 Gew.-%	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10–20 Gew.-%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–15 Gew.-%	5
Na <sub>2</sub> O	5–15 Gew.-%	
K <sub>2</sub> O	5–15 Gew.-%	
BaO	0–10 Gew.-%	
SiO <sub>2</sub>	30–50 Gew.-%	10
TiO <sub>2</sub>	0–5 Gew.-%	
ZrO <sub>2</sub>	0–<3 Gew.-%	

besteht. 15

3. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

Li <sub>2</sub> O	8–12 Gew.-%	
MgO	0–3 Gew.-%	
CaO	5–10 Gew.-%	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–13 Gew.-%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–10 Gew.-%	
Na <sub>2</sub> O	5–10 Gew.-%	
K <sub>2</sub> O	5–10 Gew.-%	25
BaO	8–12 Gew.-%	
SiO <sub>2</sub>	45–55 Gew.-%	
TiO <sub>2</sub>	0–5 Gew.-%	
ZrO <sub>2</sub>	0–<3 Gew.-%	30

besteht.

4. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

Li <sub>2</sub> O	8–12 Gew.-%	35
MgO	6–10 Gew.-%	
CaO	5–10 Gew.-%	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15–20 Gew.-%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–10 Gew.-%	
Na <sub>2</sub> O	5–10 Gew.-%	40
K <sub>2</sub> O	10–15 Gew.-%	
BaO	0–5 Gew.-%	
SiO <sub>2</sub>	30–40 Gew.-%	
TiO <sub>2</sub>	0–5 Gew.-%	45
ZrO <sub>2</sub>	0–<3 Gew.-%	

besteht.

5. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

Li <sub>2</sub> O	8–12 Gew.-%	
MgO	0–3 Gew.-%	
CaO	5–10 Gew.-%	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–13 Gew.-%	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10–15 Gew.-%	
Na <sub>2</sub> O	5–10 Gew.-%	
K <sub>2</sub> O	5–10 Gew.-%	
BaO	0–5 Gew.-%	60
SiO <sub>2</sub>	45–55 Gew.-%	
TiO <sub>2</sub>	0–5 Gew.-%	
ZrO <sub>2</sub>	0–<3 Gew.-%	

besteht.

6. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten



	Li <sub>2</sub> O	8—12 Gew.-%
	MgO	0—3 Gew.-%
	CaO	10—15 Gew.-%
5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5—13 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10—15 Gew.-%
	Na <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
	K <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
	BaO	0—5 Gew.-%
10	SiO <sub>2</sub>	35—45 Gew.-%
	TiO <sub>2</sub>	0—5 Gew.-%
	ZrO <sub>2</sub>	0—<3 Gew.-%

besteht.

7. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

	Li <sub>2</sub> O	4—8 Gew.-%
	MgO	0—5 Gew.-%
20	CaO	5—10 Gew.-%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5—13 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5—10 Gew.-%
	Na <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
25	K <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
	BaO	8—12 Gew.-%
	SiO <sub>2</sub>	40—50 Gew.-%
	TiO <sub>2</sub>	0—5 Gew.-%
30	ZrO <sub>2</sub>	0—<3 Gew.-%

besteht.

8. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Komponenten

35	Li <sub>2</sub> O	4—8 Gew.-%
	MgO	0—3 Gew.-%
	CaO	10—15 Gew.-%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15—20 Gew.-%
40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5—10 Gew.-%
	Na <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
	K <sub>2</sub> O	5—10 Gew.-%
	BaO	0—5 Gew.-%
	SiO <sub>2</sub>	40—50 Gew.-%
45	TiO <sub>2</sub>	0—5 Gew.-%
	ZrO <sub>2</sub>	0—<3 Gew.-%

besteht.

9. Glaszusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen Transformationstemperaturen von 300°C—510°C, bevorzugt v. 380—450°C, Erweichungstemperaturen von 400—610°C, bevorzugt v. 450—570°C und Verarbeitungstemperaturen von 430—840°C, bevorzugt 630—780°C aufweisen.

10. Glaszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Zusammensetzungen gebildeten Glasuren Wärmeausdehnungskoeffizienten 9,20 bis 16,40 × 10<sup>-6</sup>/K, bevorzugt 10,18 bis 13,13 × 10<sup>-6</sup>/K, aufweisen.

11. Verwendung einer Glaszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Glasieren, Emaillieren und Verziern von Gläsern mit einer Wärmeausdehnung von weniger als 5,0 × 10<sup>-6</sup>/K wie Borosilikatgläsern sowie Glaskeramiken.